

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-212006

(43)Date of publication of application : 02.08.1994

(51)Int.Cl.

C08J 9/00  
C08J 9/26  
// C08L 23:04

(21)Application number : 05-006372

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.01.1993

(72)Inventor : HOJUYAMA IZUMI  
SOGO HIROSHI

## (54) POLYETHYLENE MILLIPORE MEMBRANE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a millipore membrane excellent in low electrical resistance, mechanical strength, productivity, safety and high-temperature characteristics, thus useful for electrical parts, etc., constituted of a specific PE, having each specific thickness, porosity and maximum piercing load.

CONSTITUTION: This membrane is constituted of a high-density polyethylene having the content of a fraction corresponding to  $\geq 1000000$  molecular weight of 1-20wt.% and that corresponding to  $\leq 10000$  molecular weight of 1-40wt.%, and has the following characteristics: thickness, 15-40 $\mu$ m; porosity, 30-70%, and maximum piercing load  $\geq 400$ g.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3258737

[Date of registration] 07.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-212006

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|---------|-----|--------|
| C 0 8 J 9/00             | C E S Z | 9268-4F |     |        |
| 9/26                     | C E S   | 7310-4F |     |        |
| // C 0 8 L 23:04         |         |         |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-6372

(22)出願日 平成5年(1993)1月19日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 宝珠山 和泉

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 十河 博

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 ポリエチレン微多孔性隔膜

(57)【要約】

【構成】 高密度ポリエチレンを含み、系全体の分子量100万以上の分率が1~20重量%、1万以下の分率が1~40重量%であるポリエチレンから構成され、膜厚15~40 $\mu$ m、気孔率30~70%、突き刺し最大荷重400gf以上であることを特徴とするポリエチレン微多孔性隔膜。

【効果】 本発明のポリエチレン微多孔性隔膜によれば、薄膜、低電気抵抗、かつ高強度の特性を有し、該膜を製造する際の生産性にも優れ、なおかつ、突き刺し最大荷重が大きく、良好な高温特性を有しているため、安全性の点においても信頼性の高い電気部品用隔膜として適用できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高密度ポリエチレンを含み、系全体の分子量100万以上の分率が1～20重量%、1万以下の分率が1～40重量%であるポリエチレンから構成され、膜厚15～40 $\mu$ m、気孔率30～70%、突き刺し最大荷重400gf以上であることを特徴とするポリエチレン微多孔性隔膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば、電池および電解コンデンサー等の電気部品用隔膜に使用され、特にリチウム電池等の非水溶媒電池に対応する隔膜として使用されるポリエチレン微多孔性隔膜に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】微多孔性膜は、各種の分離用膜や、電池用隔膜、電解コンデンサー用隔膜等に使用されている。特にリチウム電池においては、リチウム金属、リチウムイオン等が用いられているためにプロトン性電解液は使用できない。したがって、電解液溶媒としては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタンなどの非プロトン性極性有機溶媒を使用し、また、電解質としては、それらの溶媒に対して高い溶解性と電離度を有するテトラフルオロホウ酸または過塩素酸などのリチウム塩を使用している。そのような理由から、正極と負極との間に配置する隔膜には、上記したような有機溶媒に不溶であり、かつ電解質や電極活物質に対して安定なポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系材料を微孔性多孔膜や不織布に加工したものを隔膜として用いる必要がある。

【0003】さらに、このようなリチウム電池等の非水溶媒電池用隔膜には、組立加工性、安全性、および信頼性等の点から、高強度、低電気抵抗、および高温特性等の性能が要求され、さらには、低コストであることが要求される。高強度とは、安全性および生産性に関与するものであり、膜が電池または電解コンデンサー等の隔膜として使用される場合には、特に突き刺し変形に対する高い抵抗力を有していることが望ましい。突き刺し変形に対する抵抗力とは、隔膜として電極板とともに捲回し組み立てた際に、電極板表面の微小突起ないし粗さにより隔膜が損傷し、短絡不良を引き起こすことを防止するという点において要求される性能であり、一般に突き刺し最大荷重を評価することにより代用される。また、高強度とは、組立加工性に関与し、強度が高いほど電池を組立際の生産スピードを上げることができる。

【0004】低電気抵抗は、上記のような有機溶媒にリチウム塩を溶解してなるいわゆる非プロトン性電解液系の内部抵抗がプロトン性電解液系に比べると一般に高いので、この欠点をカバーするために、隔膜による抵抗の増大を極力抑制するという観点において要求されるものである。高温特性とは、安全性に関与するもので、次に

挙げるような性能を意味する。すなわち、電池を外部短絡させた場合の発熱で、電池内が温度上昇した際、微多孔性隔膜が温度上昇により変形し、該隔膜の孔径が小さくなり、電気抵抗が上昇して、実質的に熔融無孔化する。この熔融無孔化の状態をシャットダウンと称し、シャットダウンの度合は隔膜の電気抵抗により評価される。シャットダウンの度合が大きい（シャットダウン状態にある隔膜の電気抵抗が高い）ほど、イオンの透過を阻止する性能が高く、電池内温度の急激な温度上昇に対応してこれを抑制することができる。

【0005】したがって、シャットダウン状態にある隔膜の電気抵抗が高いほど、高温特性が良好で安全性の高い隔膜になりうると考えられる。従来技術としては、例えば、特開平3-64334号公報は、超高分子量ポリエチレンを含むポリエチレン混合物の均質溶液を調製した後に微多孔性膜を得る方法を開示するものである。しかしながら、上記方法にて得られた膜は、実質的に厚さ20 $\mu$ mに満たない超薄膜であるがゆえ、突き刺し変形に対する抵抗力が充分でなく、隔膜としての安全面で問題があり、また、均質な溶液を得るのに時間がかかり、生産性におとる等の問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点のない、すなわち、突き刺し変形に対する高い抵抗力を有し、かつ、薄膜、低電気抵抗であり、安全性に優れた電気部品用ポリエチレン微多孔性隔膜を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、高密度ポリエチレンを含み、系全体の分子量100万以上の分率が1～20重量%、1万以下の分率が1～40重量%であるポリエチレンから構成され、膜厚15～40 $\mu$ m、気孔率30～70%、突き刺し最大荷重400gf以上であることを特徴とするポリエチレン微多孔性隔膜に関するものである。

【0008】本発明中のポリエチレンとは、高密度ポリエチレンの単独物、または、高密度ポリエチレンと、超高分子量ポリエチレン、高分子量ポリエチレンなどの混合物のことを言う。ここで、高密度ポリエチレンとは、密度が0.94以上、好ましくは0.94～0.97であるポリエチレンを指し、膜を構成するポリエチレン中、10重量%以上含まれることが望ましい。

【0009】また、高分子量ポリエチレンとは、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、および線状低密度ポリエチレンやこれらの混合物のことを言い、通常の出射、射出、インフレーション、またはブロー成形に用いられるものを指し、一般に粘度平均分子量1万～70万のものを指す。なお、線状低密度ポリエチレンとは、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、またはエチレン-1-

3

オクテン共重合体のことを言う。

【0010】本発明におけるポリエチレン微多孔性隔膜は、膜厚15~40 $\mu$ m、気孔率30~70%、突き刺し最大荷重400gf以上であることを特徴とする。本発明におけるポリエチレン微多孔性隔膜を構成するポリマーは、上記のごとく、高密度ポリエチレンを含むポリエチレンに限定するものである。系全体がポリエチレンのみから構成されていることにより、混練性、延伸性が向上し、また、該膜が電池および電解コンデンサー等の電気部品用隔膜として使用される場合、電解液に対する耐薬品性、高温特性、および組立加工性が向上する。

【0011】さらには、該膜は、系全体の分子量100万以上の分率が1~20重量%、1万以下の分率が1~40重量%であることを特徴とする。本発明で言うところの分子量100万以上の分率並びに分子量1万以下の分率は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定の結果曲線から求められる。系全体の分子量100万以上の分率が1~20重量%であると、剛強、かつ延伸性、加工性に優れた膜が得られ好ましい。分子量100万以上の成分を実質的に含まないと、膜強度が低下し、安全性、組立加工性の点で不利である。分子量100万以上の分率が20重量%を超えると、超高分子量の成分が増加するため、組成物の不均一性を生じたり、延伸性、加工性の低下をもたらす生産的に不利である。また、分子量1万以下の分率が1~40重量%であると樹脂の熔融粘度が低くなり、シャットダウン状態での隔膜のインピーダンスが高くなり、隔膜としての安全性の点において好ましい。分子量1万以下の成分を実質的に含まないと、樹脂の熔融粘度が高くなり、シャットダウン状態での隔膜のインピーダンスが充分に高くなり、また、シャットダウン温度が高温となり、安全性の点で好ましくない。分子量1万以下の分率が40重量%を超えると、膜強度が低下し好ましくない。

【0012】本発明におけるポリエチレン微多孔性隔膜の膜厚は、15~40 $\mu$ mである。15 $\mu$ m未満になると、電気部品用隔膜においては内部短絡が増大し、信頼性に欠ける。40 $\mu$ mを超えると、隔膜自身の占有体積が増加するため極板面積が減少し、電池性能の劣るものとなるため望ましくない。本発明におけるポリエチレン微多孔性隔膜の気孔率は、30~70%であり、さらには、35~55%であることが好ましい。30%未満になると、隔膜として使用される場合の電解液含浸性の低下を生じ、また、隔膜自身の電気抵抗が増加するため、内部抵抗の観点から望ましくない。70%を超えると、膜強度に劣り、正負極板間に配置して捲回し組み立てる際の加工性に劣るものとなる。

【0013】本発明におけるポリエチレン微多孔性隔膜の突き刺し最大荷重は、気孔率を30~70%に調製し、系全体の分子量100万以上の分率を1~20重量%とすることによって、400gf以上になっている。

4

400gf未満であると、正負極板間に配置して捲回し組み立てる際に内部短絡を生じ易くなり、安全性の点において望ましくない。

【0014】本発明におけるポリエチレン微多孔性隔膜のシャットダウン状態におけるインピーダンスは、 $10^4 \Omega$ 以上である。 $10^4 \Omega$ 未満であると、高温におけるイオン透過阻止の性能が充分であるとは言えず、安全性の点で不利である。系全体の分子量1万以下の分率を1~40重量%にすることによって、シャットダウン状態のインピーダンスを $10^4 \Omega$ 以上にすることができる。

【0015】本発明におけるポリエチレン微多孔性隔膜の機械方向弾性率は、3000kgf/cm<sup>2</sup>以上であることが望ましい。3000kgf/cm<sup>2</sup>未満では、電池を捲回し組み立てる際に伸びを生じ、寸法安定性に劣る。機械方向弾性率3000kgf/cm<sup>2</sup>以上の微多孔性隔膜を得る手段としては、製膜後に延伸を施す方法が挙げられる。

【0016】本発明におけるポリオレフィン微多孔性隔膜の電気抵抗は、5 $\Omega$ cm<sup>2</sup>以下であることが望ましく、さらには、3 $\Omega$ cm<sup>2</sup>以下であると電気部品用隔膜として使用される場合の内部抵抗の観点から特に好ましい。5 $\Omega$ cm<sup>2</sup>以上では、内部抵抗の観点から充分であるとは言えず、効率良く電気エネルギーを取り出せない。下限は特に限定されるものではないが、0.5 $\Omega$ cm<sup>2</sup>以上であることが好ましい。0.5 $\Omega$ cm<sup>2</sup>以下になると、膜強度が低下し、組立加工性に劣るものとなる。

【0017】本発明で言うところの平均孔径は、後述の方法にて求められたものであり、1 $\mu$ m以下であることが望ましく、0.5 $\mu$ m以下であると特に好ましい。1 $\mu$ mを超えると孔径が大きく、特に電池用隔膜として使用される場合、微粒子透過阻止の性能に劣り、内部短絡の懸念が生じる。本発明においては最大孔径は、特に限定されないが、微多孔性隔膜の孔径均一性の観点から、2 $\mu$ m以下であることが好ましい。2 $\mu$ mを超えると、微粒子透過防止の性能に劣り、また、孔径の均一性が低下するため、安全性に問題を生じる。

【0018】本発明のポリエチレン微多孔性隔膜は、例えば、高密度ポリエチレンを含むポリエチレン、および有機液状体または固体を混合し、熔融混練後、押出成形または圧縮成形し、抽出、乾燥、延伸を施すことにより得られる。ここで、抽出、延伸工程の順序については、なんら限定されるものではない。また、ポリエチレン、および有機液状体または固体の混合物に、無機微粉体を添加しても、なんら差し支えない。また、延伸工程において、少なくとも圧延工程が含まれる場合、得られた膜の突き刺し最大荷重および機械方向弾性率がさらに高くなり好ましい。圧延工程とは、表面温度60~180℃の範囲内より選ばれた所定の温度で、圧延ロールによって施されるものである。

【0019】本発明で言うところの有機液状体または固体とは、流動パラフィン、パラフィンワックス、プロセスオイル等の鉱油、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジシクロヘキシル等のフタル酸エステル、セバシン酸ジ-n-ブチル等のセバシン酸エステル、リン酸トリ-n-ブチル等のリン酸エステルを指す。

【0020】また、本発明で言うところの無機微粉体とは、微粉ケイ酸、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、微粉タルク等が挙げられ、特に、微粉ケイ酸が好ましい。有機液状体または固体の抽出工程は、樹脂の貧溶媒または非溶媒であり、かつ有機液状体または固体の良溶媒である抽出溶媒中に、好ましくは20～90℃にて浸漬し、シート状成形物より有機液状体または固体を除去する操作を指す。抽出溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素類、1, 1, 1-トリクロロエタン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類等の有機溶媒が挙げられる。

【0021】無機微粉体の抽出工程は、溶剤中に、好ましくは20～90℃にて浸漬し、シート状成形物より無機微粉体を除去する操作を指す。抽出溶剤としては、無機微粉体を溶出できるもので、樹脂を溶解しない浸食しないものであればなんら限定されず、特に、微粉ケイ酸の場合、水酸化ナトリウム水溶液が好ましい。延伸工程とは、シート状成形物を所望の膜厚に伸ばす手段を指す。特に延伸機を使用する場合は、延伸温度80～140℃の範囲内より選ばれた所定の条件で、シートを機械方向（一軸方向）または二軸方向に引き伸ばすことで、所望の膜厚に調整された微多孔性膜が得られる。本発明において、突き刺し最大荷重400gf以上を満たすためには、二軸延伸することが望ましい。二軸延伸については、同時二軸延伸、逐次二軸延伸（機械方向延伸後に幅方向延伸、または幅方向延伸後に機械方向延伸）等の手法が考えられるが、本発明においては、手法、順序についてはなんら限定されない。また、延伸工程においては、単膜で延伸しても、2枚以上の単膜を重ね合わせて延伸しても差し支えない。

#### 【0022】

【実施例】以下、本発明について、実施例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。尚、実施例における測定方法および評価方法は次の通りである。

#### （1）膜厚

ダイヤルゲージ（最小目盛り：1μm）を使用した。

#### （2）気孔率

次式より算出した。

#### 【0023】

計算式：気孔率＝空孔容積÷膜全容積×100

空孔容積＝膜全容積－膜重量÷樹脂密度

#### （3）突き刺し最大荷重

カトーテック（株）社製圧縮試験機KES-G5を使用して突き刺し試験を行った。測定により得られた荷重変位曲線より最大荷重を読み取り、突き刺し最大荷重とした。

#### 【0024】針形状：スチール製

直径 1mm

10 曲率半径 0.5mm

試料台形状：直径11mmの円形穴を有する平板にて固定

条件：荷重感度 50gf/V

定速度変位 2cm/s

温度 25℃

湿度 60%

#### （4）機械方向弾性率

ASTM-D-882に準拠し、インストロン型引張試験機にて測定した。

20 （5）平均孔径

ASTM-F-316-80に準拠し、エタノールを使用して評価した。尚、測定圧力の上限は、10kgf/cm<sup>2</sup>とした。

#### （6）最大孔径

ASTM-E-128-61に準拠し、エタノール中でのバブルポイントより算出した。

#### （7）電気抵抗

安藤電気（株）社製AG-4311型LCRメーターにて測定した。

30 【0025】電解液：炭酸プロピレン 50体積%

ジメトキシエタン 50体積%

過塩素酸リチウム1mol/dm<sup>3</sup>

条 件：白金黒電極

極板間距離 3mm

極板面積 0.785cm<sup>2</sup>

交流 1kHz

組 立：図1に記載

#### （8）メルトインデックス

40 特に断わりが無い場合は、ASTM-D-1238に準拠するものとする。

#### （9）粘度平均分子量（M<sub>v</sub>）

溶剤（デカリン）を使用し、測定温度135℃における固有粘度〔η〕を測定し、次式より算出した。

【0026】計算式：〔η〕＝6.2×10<sup>-4</sup>M<sub>v</sub><sup>0.7</sup>  
（Chiangの式）

#### （10）シャットダウン領域におけるインピーダンス

図2に本発明で定義するインピーダンス測定装置の概略を示す。図2に示した装置を用い、連続的にインピーダンスを測定しながら、25℃から180℃まで2℃/minの昇温速度に設定されたオープン内において昇温す

る。昇温過程において観測されるシャットダウン領域のインピーダンスを記録するものとする。

【0027】電解液：炭酸プロピレン

テトラフルオロホウ酸リチウム 1mol/dm<sup>3</sup>

条件：ニッケル箔電極

極板間距離 実質的に隔膜の膜厚

極板面積 1.5cm<sup>2</sup>

交流 1kHz

(11)系全体における分子量100万以上の分率、並びに1万以下の分率GPC測定の結果から求めた。

【0028】GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定

機器：WATERS 150-GPC

温度：140℃

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン

濃度：0.05% (インジェクション量：500μl)

カラム：Shodex GPC AT-807/S 1本

Tosoh TSK-GEL GMH<sub>6</sub>-HT 2本

溶解条件：160℃、2.5時間

キャリブレーションカーブ：ポリスチレンの標準試料を測定し、全系についてポリエチレン換算定数(0.48)を適用し、3次で計算。

【0029】全系の分子量：ポリエチレン相当分子量により算出した。

【0030】

【実施例1】メルトインデックス(測定荷重5kg、190℃)0.25g/10min、粘度平均分子量21万の高密度ポリエチレン30重量%、メルトインデックス(測定荷重5kg、190℃)0g/10min、粘度平均分子量48万の高密度ポリエチレン20重量%、フタル酸ジオクチル38重量%、および微粉ケイ酸12重量%をヘンシェルミキサーで混合し、該混合物をφ35mm二軸押出機に650mm幅Tダイを取り付けた製膜装置に供給して、成形物を得た。

【0031】該成形物を1, 1, 1-トリクロロエタン中に浸漬してフタル酸ジオクチルを抽出除去し、ついで25%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して微粉ケイ酸を溶出除去し、水洗、乾燥し、厚さ100μmのシート状の原膜を得た。更に該膜を、二軸延伸試験機にて、温度125℃、延伸速度1000%/minの条件下で、機械方向に4倍、続いて幅方向に1.4倍逐次二軸延伸して微多孔性膜を得た。

【0032】以上のようにして得られた膜は、表1に記載の性能を有し、高強度かつ低電気抵抗であった。また、高温特性を測定したところ、図3のようなチャートが得られ、シャットダウン領域におけるインピーダンスが高く、電池として捲回し組み込んだ際の安全性に優れるものであった。尚、得られた膜の分子量測定をGPC測定により行ったところ、図4のようなチャートが得ら

れ、系全体の分子量が100万以上の分率は7重量%、1万以下の分率は5重量%であった。

【0033】

【実施例2】実施例1に記載の粘度平均分子量21万、および48万の高密度ポリエチレン、各30、15重量%に加えて、メルトインデックス45g/10minの低密度ポリエチレン(旭化成工業(株)社製M6545)5重量%を使用した以外は実施例1と同様にして微多孔性膜を得た。

【0034】以上のようにして得られた膜は、表1に記載の性能を有し、高強度かつ低電気抵抗であった。また、高温特性を測定したところ、シャットダウン領域におけるインピーダンスが高く、電池として捲回し組み込んだ際の安全性に優れるものであった。尚、得られた膜の分子量測定をGPC測定により行ったところ、系全体の分子量が100万以上の分率は6重量%、1万以下の分率は13重量%であった。

【0035】

【実施例3】メルトインデックス(測定荷重5kg、190℃)0.15g/10min、粘度平均分子量20万の高密度ポリエチレン50重量%を使用した以外は実施例1と同様にして微多孔性膜を得た。以上のようにして得られた膜は、表1に記載の性能を有し、高強度かつ低電気抵抗であった。また、高温特性を測定したところ、シャットダウン領域におけるインピーダンスが高く、電池として捲回し組み込んだ際の安全性に優れるものであった。

【0036】尚、得られた膜の分子量測定をGPC測定により行ったところ、系全体の分子量が100万以上の分率は10重量%、1万以下の分率は25重量%であった。

【0037】

【実施例4】実施例1に記載の粘度平均分子量21万の高密度ポリエチレン26重量%、粘度平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン(旭化成工業(株)社製UH900)9重量%、フタル酸ジオクチル46重量%、および微粉ケイ酸19重量%を使用し、実施例1と同様にして厚さ80μmのシート状の原膜を得た。

【0038】該膜を2枚重ね合わせ、一軸ロール延伸機にて温度160℃で機械方向に4.6倍延伸し、続いて二軸試験延伸機にて温度125℃、延伸速度1000%/minの条件下で幅方向に1.5倍逐次二軸延伸して微多孔性膜を得た。以上のようにして得られた膜は、表1に記載の性能を有し、高強度かつ低電気抵抗であった。また、高温特性を測定したところ、シャットダウン領域におけるインピーダンスが高く、電池として捲回し組み込んだ際の安全性に優れるものであった。

【0039】尚、得られた膜の分子量測定をGPC測定により行ったところ、系全体の分子量が100万以上の分率は19重量%、1万以下の分率は5重量%であつ

た。

【0040】

【実施例5】実施例1に記載の粘度平均分子量21、および48万のポリエチレン、各24、16重量%の混合物に、粘度75、8cSt(37、8℃)の流動パラフィン60重量%を添加し、φ35mm二軸押出機に650mm幅Tダイを取り付けた製膜装置に供給して、厚さ300μmの成形物を得た。該膜を100℃の圧延ロールにて厚さ200μmに圧延して圧延膜を得た。続いて、該膜を1, 1, 1-トリクロロエタン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、シート状の原膜を得た。

【0041】更に該膜を、二軸延伸試験機にて、温度125℃、延伸速度1000%/minの条件下で、機械方向に5倍、続いて幅方向に2倍逐次二軸延伸して微多孔性膜を得た。以上のようにして得られた膜は、表1に記載の性能を有し、高強度かつ低電気抵抗であった。また、高温特性を測定したところ、シャットダウン領域におけるインピーダンスが高く、電池として捲回し組み込んだ際の安全性に優れるものであった。

【0042】尚、得られた膜の分子量測定をGPC測定により行ったところ、系全体の分子量が100万以上の分率は7重量%、1万以下の分率は5重量%であった。

【0043】

【実施例6】実施例5に記載の厚さ200μmの圧延膜を、二軸延伸試験機にて、温度120℃、延伸速度1000%/minの条件下で、機械方向に5倍、続いて幅方向に2倍逐次二軸延伸し、続いて、1, 1, 1-トリクロロエタン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、微多孔性膜を得た。

【0044】以上のようにして得られた膜は、表1に記載の性能を有し、高強度かつ低電気抵抗であった。また、高温特性を測定したところ、シャットダウン領域におけるインピーダンスが高く、電池として捲回し組み込んだ際の安全性に優れるものであった。尚、得られた膜の分子量測定をGPC測定により行ったところ、系全体の分子量が100万以上の分率は7重量%、1万以下の分率は5重量%であった。

【0045】

【比較例1】実施例1に記載の厚さ100μmのシート状の原膜を、二軸延伸試験機にて、温度125℃、延伸速度1000%/minの条件下で、機械方向に5倍、一軸延伸し、微多孔性膜を得た。以上のようにして得られた膜は、表1に記載の性能を有し、気孔率が低く、電気抵抗が高いため、該微多孔性膜を電池用隔膜として使用する場合、内部抵抗の増大を招き望ましくない。

【0046】

【比較例2】実施例1に記載の厚さ100μmのシート状の原膜を、二軸延伸試験機にて、温度125℃、延伸速度1000%/minの条件下で、機械方向に4倍、続いて幅方向に3倍、逐次二軸延伸し、微多孔性膜を得た。以上のようにして得られた膜は、表1に記載の性能を有し、気孔率が高く、突き刺し最大荷重が低いため、該微多孔性膜を電池用隔膜として使用する場合、強度が不十分となり、安全性の点において望ましくない。

【0047】

【比較例3】実施例5に記載の粘度平均分子量21、および48万の高密度ポリエチレン、流動パラフィンを使用し、押出成形、抽出処理後、厚さ60μmのシート状の原膜を得た。該膜を、二軸延伸試験機にて、温度125℃、延伸速度1000%/minの条件下で、機械方向に5倍、続いて幅方向に1.3倍、逐次二軸延伸し、微多孔性膜を得た。

【0048】以上のようにして得られた膜は、表1に記載の性能を有し、膜厚が薄くピンホール等の加工性の問題を生じ、また、突き刺し最大荷重が低いため、該微多孔性膜を電池用隔膜として使用する場合、強度が不十分となり、安全性の点において望ましくない。

【0049】

【比較例4】実施例1に記載の厚さ100μmのシート状の原膜を、二軸延伸試験機にて、温度125℃、延伸速度1000%/minの条件下で、機械方向に2倍、続いて幅方向に1.5倍、逐次二軸延伸し、微多孔性膜を得た。以上のようにして得られた膜は、表1に記載の性能を有し、膜厚が厚いため、該微多孔性膜を電池用隔膜として使用する場合、電極の極板面積が狭くなり、電池のエネルギー損失を招き望ましくない。

【0050】

【比較例5】メルトインデックス0.8g/10min、粘度平均分子量12万の高密度ポリエチレン50重量%、フタル酸ジオクチル35重量%、および微粉ケイ酸15重量%を使用した以外は実施例1と同様にして、微多孔性膜を得た。以上のようにして得られた膜は、表1に記載の性能を有し、突き刺し最大荷重が低く、該微多孔性膜を電池用隔膜として使用する場合、強度が不十分となり、安全性の点において望ましくない。

【0051】尚、得られた膜の分子量測定をGPC測定により行ったところ、系全体の分子量が100万以上の分率は実質的に0重量%であった。

【0052】

【表1】

11

| 物性<br>項目 | 膜厚<br>μm | 気孔率<br>% | 突き刺し<br>最大荷重<br>gf | 電気抵抗<br>Ωcm <sup>2</sup> | 機械方向<br>弾性率<br>kgf/cm <sup>2</sup> | 平均孔径<br>μm | 最大孔径<br>μm | シャットダウン<br>状態のインピー<br>ダンス<br>Ω |
|----------|----------|----------|--------------------|--------------------------|------------------------------------|------------|------------|--------------------------------|
| 実施例1     | 29       | 41       | 480                | 1.3                      | 8500                               | 0.20       | 0.38       | 10 <sup>5.6</sup>              |
| 実施例2     | 27       | 39       | 450                | 1.6                      | 7900                               | 0.17       | 0.33       | 10 <sup>5.8</sup>              |
| 実施例3     | 31       | 45       | 510                | 1.4                      | 11400                              | 0.26       | 0.49       | 10 <sup>5.8</sup>              |
| 実施例4     | 28       | 45       | 450                | 1.6                      | 7800                               | 0.17       | 0.27       | 10 <sup>5.3</sup>              |
| 実施例5     | 35       | 63       | 410                | 1.0                      | 7400                               | 0.13       | 0.26       | 10 <sup>5.7</sup>              |
| 実施例6     | 21       | 41       | 480                | 1.5                      | 9500                               | <0.1       | 0.20       | 10 <sup>5.8</sup>              |
| 比較例1     | 30       | 27       | 530                | 10.3                     | 14300                              | 0.14       | 0.25       | 10 <sup>5.7</sup>              |
| 比較例2     | 28       | 75       | 300                | 0.7                      | 4100                               | 0.30       | 0.55       | 10 <sup>5.0</sup>              |
| 比較例3     | 13       | 32       | 210                | 2.9                      | 3700                               | 0.16       | 0.26       | 10 <sup>4.8</sup>              |
| 比較例4     | 46       | 43       | 400                | 1.7                      | 8200                               | 0.22       | 0.40       | 10 <sup>5.8</sup>              |
| 比較例5     | 32       | 45       | 250                | 1.1                      | 5900                               | 0.20       | 0.43       | 10 <sup>5.8</sup>              |

12

## 【0053】

【発明の効果】本発明のポリエチレン微多孔性隔膜によれば、薄膜、低電気抵抗、かつ高強度の特性を有し、該隔膜を製造する際の生産性にも優れ、なおかつ、突き刺し最大荷重が大きく、良好な高温特性を有しているため、安全性の点においても信頼性の高い電気部品用隔膜として適用できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の微多孔性隔膜の電気抵抗測定における組立の概略図。

【図2】本発明で定義する微多孔性隔膜のインピーダンス測定装置の概略図。

40 ス測定装置の概略図。

【図3】実施例1及び2の微多孔性隔膜のインピーダンス測定結果のチャート。

【図4】実施例1の微多孔性隔膜のGPC測定結果のチャート。

## 【符号の説明】

- 1 電極
- 2 テフロンパッキン
- 3 膜
- 4 外径2cm、内径1cm、厚み1mmのテフロンパッキン



13

14

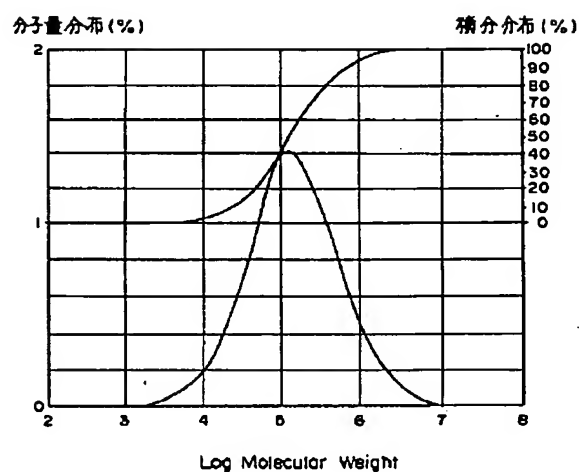
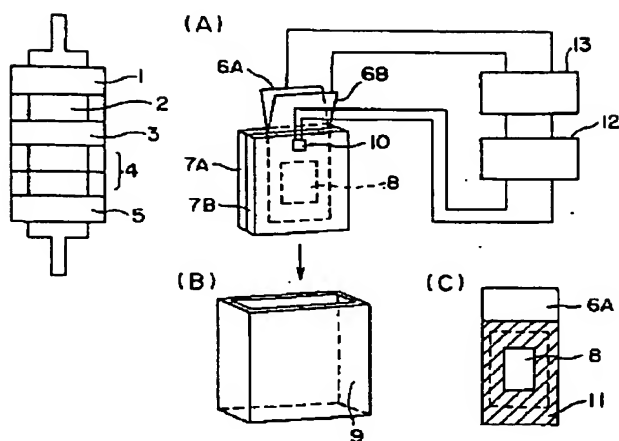
- 5 電極  
 6 A, 6 B 厚さ  $10\mu\text{m}$  のニッケル箔製電極  
 7 A, 7 B ガラス板  
 8 電解液が含浸された隔膜  
 9 ケース

- 10 熱電対  
 11 マスキング用テフロンテープ  
 12 記録装置  
 13 インピーダンス測定装置

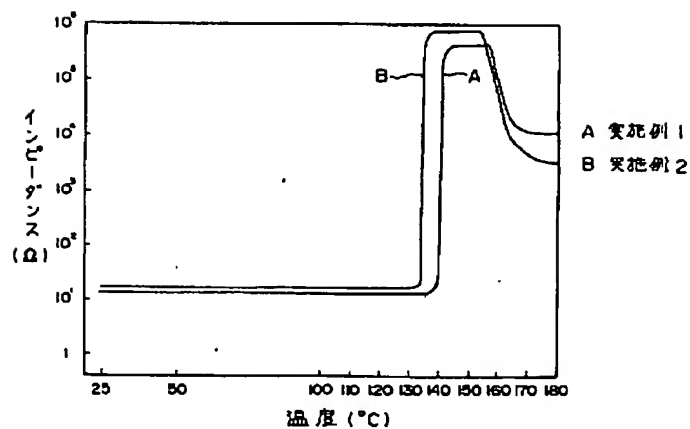
【図1】

【図2】

【図4】



【図3】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成13年2月13日(2001. 2. 13)

【公開番号】特開平6-212006

【公開日】平成6年8月2日(1994. 8. 2)

【年通号数】公開特許公報6-2121

【出願番号】特願平5-6372

【国際特許分類第7版】

C08J 9/00 CES

9/26 CES

// C08L 23:04

【FI】

C08J 9/00 CES Z

9/26 CES

【手続補正書】

【提出日】平成12年1月7日(2000. 1. 7)

【補正方法】変更

【手続補正1】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0024】

【補正対象項目名】0024

針形状：スチール製

直径 1mm

曲率半径 0.5mm

試料台形状：直径11mmの円形穴を有する平板にて固定

条件：荷重感度 50gf/V

定速度変位 2[cm] mm/s

温度 25℃

湿度 60%

(4) 機械方向弾性率

ASTM-D-882に準拠し、インストロン型引張試験機にて測定した。

(5) 平均孔径

ASTM-F-316-80に準拠し、エタノールを使用して評価した。尚、測定圧力の上限は、10kgf/cm<sup>2</sup>とした。

(6) 最大孔径

ASTM-F-128-61に準拠し、エタノール中のバブルポイントより算出した。

(7) 電気抵抗

安藤電気(株)社製AG-4311型LCRメーターにて測定した。